

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001323386  
PUBLICATION DATE : 22-11-01

APPLICATION DATE : 15-05-00  
APPLICATION NUMBER : 2000141893

APPLICANT : NIPPON CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : HATAKE TORU;

INT.CL. : C23C 22/86 C23C 22/13

TITLE : AQUEOUS SOLUTION OF ZINC NITRITE AND ITS PRODUCING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide zinc nitrite containing little sodium ion and sulfuric ion.

SOLUTION: In this aqueous solution of zinc nitrite  $[Zn(NO_2)_2]$ , in the case the concentration of the aqueous solution is converted by 10 wt.% as  $NO_2$ , as the contents of impurities in the solution, that of sodium (Na) is  $\leq 10$  ppm, and that of sulfuric ions is  $\leq 100$  ppm.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323386

(P2001-323386A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 2 3 C 22/86

C 2 3 C 22/86

4 K 0 2 6

22/13

22/13

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-141893(P2000-141893)

(22) 出願日 平成12年5月15日 (2000. 5. 15)

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72) 発明者 木ノ瀬 豊

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 永山 高広

東京都中央区日本橋小舟町4番1号 伊場

仙ビル7階 日本化学工業株式会社営業本

部内

(74) 代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜硝酸亜鉛水溶液およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ナトリウムイオンや硫酸イオンの少ない亜硝酸亜鉛を提供する。

【解決手段】 亜硝酸亜鉛  $[Zn(NO_2)_2]$  水溶液の濃度を  $NO_2$  として10重量%で換算したときの溶液中の不純物含有量として、ナトリウム (Na) は10ppm以下および硫酸イオン ( $SO_4$ ) は100ppm以下である亜硝酸亜鉛水溶液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜硝酸亜鉛  $[Zn(NO_2)_2]$  水溶液の濃度を  $NO_2$  として10重量%で換算したときの溶液中の不純物含有量として、ナトリウム (Na) は10ppm以下および硫酸イオン ( $SO_4$ ) は100ppm以下であることを特徴とする亜硝酸亜鉛水溶液。

【請求項2】 硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを反応させて亜硝酸亜鉛水溶液を生成させる第1工程、次いで該溶液を精製する第2工程よりなることを特徴とする亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法。

【請求項3】 前記硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを反応させて亜硝酸亜鉛水溶液を生成させる第1工程において、予め反応後に溶存する硫酸イオンに対して1.05倍当量以上のバリウムイオンが添加してある請求項2記載の亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法。

【請求項4】 前記硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを反応させて亜硝酸亜鉛水溶液を生成させる第1工程において、原料のCa/Zn比が0.5~1.5の範囲で反応させる請求項2または3記載の亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、亜硝酸亜鉛水溶液及びその製造方法に係わり、さらに詳しくは不純物としてナトリウムイオンや硫酸イオンの少ない亜硝酸亜鉛水溶液およびその製造方法に係わるものであり、該亜硝酸亜鉛水溶液を用いることにより、極めて効率の良い表面処理プロセスを提供可能にするものである。

## 【0002】

【従来の技術】 亜硝酸亜鉛は、空気中で徐々に加熱すると100℃前後で酸化窒素を出して分解することは知られている。また、該亜硝酸亜鉛は、水に可溶であるが加水分解しやすく、水溶液を蒸発させるとオキシ亜硝酸亜鉛  $[ZnO \cdot Zn(NO_2)_2]$  となることは知られている。

【0003】 係る亜硝酸亜鉛の一般的な製造方法は、硫酸亜鉛と亜硝酸ソーダのエタノール溶液を混合して、沈殿を濾過したる液を蒸発、濃縮して結晶を得る方法である。(化学大辞典参照)

【0004】 しかしながら、この方法は亜硝酸亜鉛と硫酸ナトリウムの溶解度の差により硫酸ナトリウムを分離除去する方法であるが、エタノールの使用や、蒸発、濃縮の操作が必要なことから、工業的にはコストアップの原因になり、またナトリウムイオンも残留する等の問題点を抱えている。従って、工業的に高純度の亜硝酸亜鉛又はその水溶液を入手することは困難な状況である。

【0005】 また、一般的に金属表面に塗装を施す際に前処理工程として、脱脂→水洗→皮膜化成処理→水洗→乾燥の各工程が行われている。皮膜化成処理の方法の1つとして、鉄鋼の表面にリン酸亜鉛皮膜を形成する処理

法が一般的に採用されており、この目的の皮膜剤として、亜鉛をリン酸に溶解したものを水で希釈して処理液としている。これを「金属表面処理」と称している。さらに、金属の皮膜化成反応を促進するために亜硝酸ソーダ、塩素酸ソーダなどの薬剤を皮膜剤に添加しており、これらを「促進剤」と称している。

【0006】 ところが、従来の亜硝酸ソーダや塩素酸ソーダなどのソーダ塩は処理浴を長期間使用しているうちにNaイオン濃度が高くなり、その結果処理浴のpHが上昇して化成皮膜の成分が処理浴中に沈殿するという問題を抱えている。また老化した処理液を回収して再生する場合、処理浴中にNaイオンがたまりと浴バランスが崩れてしまい、回収した処理液からNaイオンを除去しなければならないという問題がある。通常、Naイオンを含む処理液は、産業廃棄物として処理せざるをえない状況である。

【0007】 また、近年、金属表面処理液の業界でも環境問題が注目を集めており、処理浴のクロードシステム化が検討されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、係る状況に鑑みナトリウムイオンを実質的に含まない亜硝酸亜鉛水溶液について鋭意研究を行った結果、ナトリウムイオンや硫酸イオンの少ない亜硝酸亜鉛水溶液およびその製造方法を知見した。また、該溶液を金属表面処理用促進剤として使用した場合、極めて効率が良い表面処理プロセスを提供可能にすることを更に知見し、本発明を完成させたものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、亜硝酸亜鉛  $[Zn(NO_2)_2]$  水溶液の濃度を  $NO_2$  として10重量%で換算したときの溶液中の不純物含有量として、ナトリウム (Na) は10ppm以下および硫酸イオン ( $SO_4$ ) は100ppm以下であることを特徴とする亜硝酸亜鉛水溶液に係るものである。

【0010】 また、本発明は、硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを反応させて亜硝酸亜鉛水溶液を生成させる第1工程、次いで該溶液を精製する第2工程よりなることを特徴とする亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法に係るものである。

【0011】 更にまた、本発明は、硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを反応させて亜硝酸亜鉛水溶液を生成させる第1工程において、予め反応後に溶存する硫酸イオンに対して1.05倍当量以上のバリウムイオンが添加してある前記記載の亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法に係るものである。

【0012】 また、本発明は、硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを反応させて亜硝酸亜鉛水溶液を生成させる第1工程において、原料のCa/Zn比が0.5~1.5の範囲で反応させる前記記載の亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法

に係るものである。

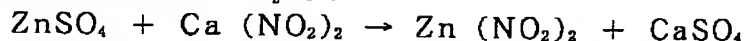
【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の亜硝酸亜鉛水溶液は、一般式  $Zn(NO_2)_2$  で表される成分と  $H_2O$  の任意の比率で混合されている溶液である。

【0014】また、工業的に精製することは、非常に困難な化合物であるけれども本発明に係る亜硝酸亜鉛水溶液は、ナトリウム (Na) イオン、硫酸イオン ( $SO_4$ ) の含有量が低いことに特徴がある。

【0015】ここで、亜硝酸亜鉛の濃度は、亜鉛イオンは ICP 発光分光法で、また亜硝酸 ( $NO_2$ ) イオンは、イオンクロマトグラフで測定する。なお、不純物のナトリウム (Na) イオン及び硫酸イオン ( $SO_4$ ) の測定は、共に ICP 発光分光法でおこなう。硫酸イオン ( $SO_4$ ) は、イオウ (S) で測定し、硫酸イオンに換算する。

【0016】本発明における不純物濃度は、 $NO_2$  とし



【0021】反応温度は  $50^\circ C$  以下であり、具体的には室温～ $50^\circ C$ 、好ましくは室温～ $40^\circ C$  である。反応時間は、特に制限されないが 5～120 分程度である。

【0022】亜硝酸亜鉛水溶液中の亜硝酸イオン濃度としては、濃度が高ければ高い程好ましいが、特に制限はないが、例えば亜硝酸イオン濃度として 5～15 重量%、好ましくは 10～15 重量%が望ましい。

【0023】この時、原料の硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを混合する際の Zn と Ca のモル比が異なると亜硝酸亜鉛水溶液中に溶存する硫酸イオン、カルシウムイオンの残存量が異なる。Ca/Zn の好ましい混合モル比は 0.5～1.5 であり、更に好ましくは 0.7～1.0 である。

【0024】即ち、Ca/Zn モル比が 0.5 未満では亜硝酸亜鉛水溶液中に溶存する硫酸イオンが 5% 以上になり、その後の硫酸イオンの除去が困難となる。また、逆に Ca/Zn モル比が 1.5 より大きい場合は溶存するカルシウムイオンが 3% 以上となり、同様にその後のカルシウムイオンの除去が困難になり好ましくない。

【0025】反応で副生する硫酸カルシウムは、ろ過分離するが、このろ過分離は反応終了後、すぐにしても良いし、次の第 2 工程の精製で不純物のろ過分離と一緒に分離してもよい。好ましくは、第 2 工程のろ過分離で同時にろ過分離するのが好ましい。また、ろ過分離操作は、通常工業的に行われる方法でよく、特に制限されるものではない。

【0026】本発明の第 2 工程は、溶液中に残存する硫酸イオンを除去精製するものである。係る精製方法は、下記のように例えば

①バリウムイオンを添加して硫酸バリウムとして沈殿させる方法

で 10 重量%に換算して算出し、ナトリウム (Na) は 10 ppm 以下、好ましくは 5 ppm 以下である。硫酸イオン  $SO_4$  は 100 ppm 以下、好ましくは 20 ppm 以下である。

【0017】係る不純物濃度の亜硝酸亜鉛水溶液は、従来にないナトリウムイオン及び硫酸イオン等の不純物イオンを含まないものであり、これを金属表面処理用促進剤に使用すると極めて効率の良い表面システムを得ることができる。

【0018】本発明の亜硝酸亜鉛水溶液の製造方法の特徴は、硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムを反応させて亜硝酸亜鉛水溶液を生成させる第 1 工程、次いで該溶液を精製する第 2 工程よりなるものである。

【0019】本発明の第 1 工程は、下記の反応式による。

【0020】

【化 1】

②陽イオン又は陰イオン交換樹脂に溶液を通過させる方法

③溶媒抽出方法

などがあるが、①の方法が最も好ましい。

【0027】①の方法において、具体的には反応後に溶存する硫酸イオンに対して当量よりも僅かに過剰のバリウムイオンを添加することがよい。バリウムイオンの添加量は、反応後に溶存する硫酸イオンに対して 1.05 倍当量～1.5 倍当量、好ましくは 1.05 倍当量～1.2 倍当量を添加するのがよい。この時、バリウムイオンは、余り過剰に添加するのは好ましくない。

【0028】また、バリウムイオンの添加は、前記第 1 工程の反応時に、予め反応後に溶存するであろう硫酸イオンに対して 1.05 倍当量以上のバリウムイオンを添加して反応を行ってもよい。なお、バリウムイオンの添加形態としては特に限定は無いが、水酸化バリウムとして添加するのが好ましい。

【0029】本発明の亜硝酸亜鉛水溶液の具体的な製造方法としては、例えば、硫酸亜鉛水溶液に亜硝酸カルシウム水溶液を所定の Ca/Zn 比になるように混合、攪拌する。反応終了後、このスラリー液の一部を採取して液中の硫酸イオンを測定する。次いで、硫酸イオンに対して、少なくとも当量以上のバリウムイオンを水酸化バリウム水溶液として添加し攪拌する。攪拌終了後、ろ過し、ろ液を製品とする。なお、ろ過ケーキは水洗浄を行なうことにより付着する亜硝酸亜鉛を希薄水溶液で回収可能であり、この液は繰り返し次の反応に使用可能である。本発明の方法によりナトリウムイオンと硫酸イオンが極めて少ない亜硝酸亜鉛水溶液を得ることができる。

【0030】本発明の亜硝酸亜鉛水溶液は、金属表面処理促進剤として使用することができる。金属表面処理す

る金属は、鉄、亜鉛およびそれらの合金等であるが、その表面に化成皮膜を形成させるものである。この時の化成皮膜は、例えばリン酸亜鉛皮膜、リン酸鉄被膜、リン酸マンガン被膜等があるが、本発明の亜硝酸亜鉛水溶液を促進剤として用いるのはリン酸亜鉛皮膜が特に好ましい。

【0031】本発明の亜硝酸亜鉛水溶液をリン酸亜鉛皮膜に用いた場合、リン酸亜鉛皮膜形成用処理浴の中で、亜硝酸亜鉛の亜硝酸イオンは亜硝酸ソーダの亜硝酸イオンと同様の促進効果があり、また亜鉛イオンはリン酸亜鉛皮膜の主成分であるので、亜硝酸亜鉛はアニオンとカチオンの両方が表面処理用薬剤としてそれぞれの効果を発揮することができる。

【0032】しかしながら、亜硝酸亜鉛水溶液中のカルシウムイオンは、リン酸亜鉛系表面処理液と混合した場合にリン酸カルシウムとして表面処理液中でスラッジ化するので、これを定期的に回収すれば処理浴中に蓄積することは無いが、カルシウムイオンが多く溶存する場合は処理浴中に生成するスラッジ量も多くなるので、なるべく少ない方が好ましいが、溶存カルシウムイオンは1%以下が好ましい。また、硫酸イオンは、リン酸亜鉛系表面処理液と混合した場合に、短期間の使用では問題がないものの、長期間使用する場合は、処理浴中に次第に蓄積するもので、本発明の亜硝酸亜鉛水溶液のように、不純物量の少ないことが好ましい。

【0033】従って、本発明の亜硝酸亜鉛水溶液よりなる金属表面処理促進剤は、ナトリウムイオン等の不要成分を含有していないことから、処理浴を長期間稼動した場合でも、亜硝酸イオンを亜硝酸亜鉛で補給すれば良く、処理浴中にナトリウムイオンなどの不要な不純物成

分が蓄積しないので、処理浴のクローズドシステム化をはかる上で極めて好都合であるという利点を有し、環境対策上も極めて優れたプロセスである。

【0034】

【実施例】以下実施例をあげて、本発明を説明する。

【0035】実施例1

最適な条件による実施例を示す。

(第1工程) 硫酸亜鉛7水塩(試薬特級) 540gをイオン交換水に溶解して、硫酸亜鉛水溶液1000gを調製した。この溶液中の硫酸亜鉛( $ZnSO_4$ )濃度は30.0%であった。

【0036】30%亜硝酸カルシウム水溶液(日産化学製 商品名CANI-30) 660gを先に調製した硫酸亜鉛水溶液に加えた。(反応のCa/Znモル比は0.8) 次いで常温(25℃)で1時間攪拌を継続した。

【0037】(第2工程) このスラリーの一部を採取してろ過し、ろ液中のカルシウムイオンと硫酸イオンを分析した。その結果、ろ液中のCaイオンが1007ppm、 $SO_4$ イオンが17723ppm、Naイオンが3ppmであった。次に $SO_4$ イオンに対して1.2倍当量のバリウムイオンを水酸化バリウム水溶液として、先ほどのスラリーに添加して1時間攪拌を継続した。攪拌終了後、全量をろ過して、亜硝酸亜鉛水溶液を得た。この亜硝酸亜鉛水溶液の分析結果を表1に示す。表1の右側の欄に $NO_2$ 濃度10.51wt%を10wt%に換算した結果を示した。

【0038】

【表1】

表 1

Zn 濃度 8.58wt %	Zn 濃度 8.17wt %
$NO_2$ 濃度 10.51wt %	$NO_2$ 濃度 10.00wt %
不純物	不純物
Na イオン 3ppm	Na イオン 2.9ppm
Ca イオン 927ppm	Ca イオン 883ppm
$SO_4$ イオン 14ppm	$SO_4$ イオン 13.3ppm

【0039】表1の分析結果より、実質的にNaイオンを含まず、硫酸イオンの少ない亜硝酸亜鉛水溶液が得られた。この亜硝酸亜鉛水溶液はNaイオンおよび硫酸イオンの含有量が少ないために金属表面処理促進剤として有用であり、特にリン酸亜鉛皮膜の促進剤として好適である。

【0040】参考例1

第1工程のCa/Zn比を変えての反応による不純物イオンの動向を示す。

(第1工程) 実施例1と同様に、硫酸亜鉛7水塩(試薬特級) 540gをイオン交換水に溶解して、硫酸亜鉛水溶液1000gを調製した。この溶液中の硫酸亜鉛( $ZnSO_4$ )濃度は30.0%であった。

【0041】30%亜硝酸カルシウム水溶液(日産化学製 商品名CANI-30)をそれぞれ536g、578g、619g、660g、743g、825g、990g(反応のCa/Znモル比はそれぞれ0.65、0.7、0.75、0.8、0.9、1、1.2)を加

えた。

【0042】次いで常温（25℃）で1時間攪拌を継続した。このスラリーの一部を採取してろ過し、ろ液中のカルシウムイオンと硫酸イオンを分析した。その結果を

表2及び図1に示した。

【0043】

【表2】

表 2

	Ca/Zn	Zn <sup>2+</sup> (%)	NO <sub>2</sub> (%)	Na (ppm)	Ca (ppm)	SO <sub>4</sub> (ppm)	pH
参考例1-1	0.65	11.3	8.54	2.4	613	45671	5.11
参考例1-2	0.7	11.0	9.2	2.6	713	33636	5.14
参考例1-3	0.75	10.8	9.95	2.8	898	25235	5.15
参考例1-4	0.8	10.6	10.51	3	1202	17968	5.16
参考例1-5	0.9	10.1	11.82	3.4	3064	5822	5.17
参考例1-6	1	9.2	13.13	3.8	8856	1908	5.24
参考例1-7	1.2	8.6	15.77	4.5	20001	1270	5.25

【0044】この分析結果より、原料の硫酸亜鉛と亜硝酸カルシウムの反応モル比を変化させることで、得られる亜硝酸亜鉛水溶液中のカルシウムイオンと硫酸イオンの残存量を制御することができる。

【0045】実施例2

実施例1と同様に硫酸亜鉛7水塩（試薬特級）540gをイオン交換水に溶解して、硫酸亜鉛水溶液1000gを調製した。この溶液中の硫酸亜鉛（ZnSO<sub>4</sub>）濃度は30.0%であった。

【0046】30%亜硝酸カルシウム水溶液（日産化学製 商品名CANI-30）640gに、先に調製した硫酸亜鉛水溶液を加えた。（反応のCa/Znモル比は0.8）

次いで常温（25℃）で1時間攪拌を継続した。このス

ラリーの一部を採取してろ過し、ろ液中のカルシウムイオンと硫酸イオンを分析した。その結果、ろ液中のCaイオンが1007ppm、SO<sub>4</sub>イオンが17723ppmであった。

【0047】次にSO<sub>4</sub>イオンに対して当量、1.1倍当量、1.2倍当量、1.3倍当量、1.4倍当量、1.5倍当量のバリウムイオンを水酸化バリウム水溶液として、先ほどのスラリーに添加して2時間攪拌した。攪拌終了後、全量をろ過して、亜硝酸亜鉛水溶液を得た。この亜硝酸亜鉛水溶液の分析結果を表3及び図2に示す。

【0048】

【表3】

表 3

	Ca/Zn	Baイオン添加量	Zn <sup>2+</sup> (%)	NO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>4</sub> (ppm)	Na (ppm)
参考例2-1	0.8	1.0倍当量	8.7	10.6	790	3
実施例2-1	0.8	1.1倍当量	8.6	10.5	14.3	3
実施例2-2	0.8	1.2倍当量	8.3	10.4	8.7	3
実施例2-3	0.8	1.3倍当量	7.8	10.4	9.6	3
実施例2-4	0.8	1.4倍当量	7.9	10.2	8.6	3
実施例2-5	0.8	1.5倍当量	7.9	10.1	9.4	3

【0049】この分析結果より、得られた亜硝酸亜鉛水溶液中の残存硫酸イオンに対して、当量よりわずかに過剰の水酸化バリウムを添加することにより、亜硝酸亜鉛水溶液中の硫酸イオンを10ppm程度まで低減化する

ことができる。

【0050】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明に係わる亜硝酸亜鉛水溶液は、不純物としてのナトリウムイオンや硫

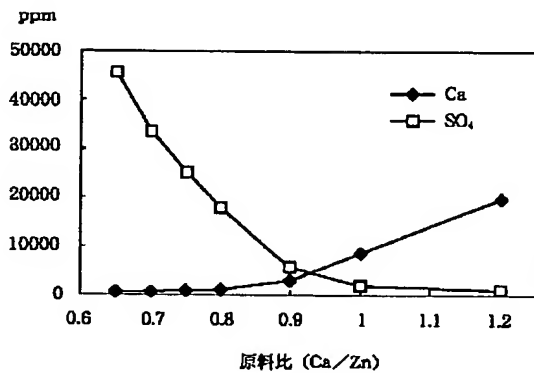
酸イオンが少ないことが特徴であり、これを例えばリン酸亜鉛系の表面処理剤に添加して鉄鋼や亜鉛の表面にリン酸亜鉛皮膜を形成させる場合には、処理浴中に不純物イオンの蓄積が少なく、液の交換頻度を大幅に低減できるだけでなく、クローズドシステム化も可能であるという優れた特徴を有するものである。

【図面の簡単な説明】

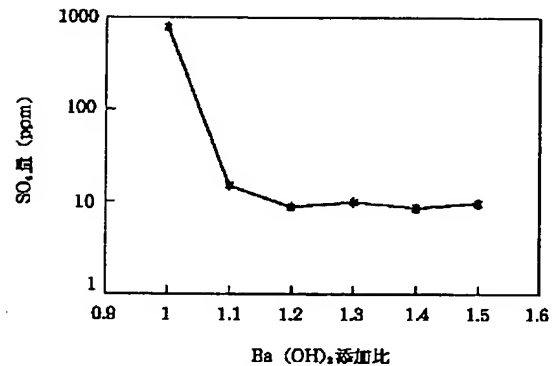
【図1】参考例1の第1工程のCa/Zn比を変えての反応による不純物イオンの動向を示す図である。

【図2】実施例2の亜硝酸亜鉛水溶液中の残存硫酸イオンに対する水酸化バリウム添加の動向を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 畠 透  
東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

Fターム(参考) 4K026 BA03 BA04 BA05 CA23 CA32  
DA19